

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of

Hiroaki KATO et al.

Group Art Unit: Unassigned

Application No.: Unassigned

Examiner: Unassigned

Filing Date: February 13, 2004

Confirmation No.: Unassigned

Title: ELECTROSTATIC-LATENT-IMAGE DEVELOPING TONER AND FULL-COLOR IMAGE-FORMING METHOD

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Japan

Patent Application No(s): 2003-315235

Filed: September 8, 2003

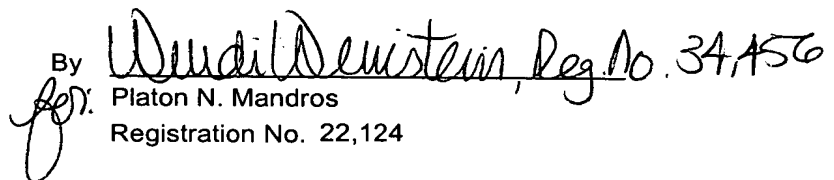
In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

Date: February 13, 2004

By  Platon N. Mandros, Reg. No. 34,456  
for. Registration No. 22,124

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   9 月   8 日  
Date of Application:

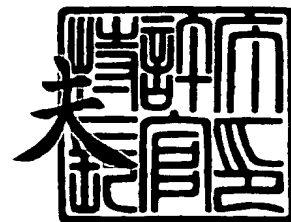
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 1 5 2 3 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 3 1 5 2 3 5 ]

出 願 人            ミノルタ株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 190400  
【提出日】 平成15年 9月 8日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03G 9/08  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ  
                                ルタ株式会社内  
    【氏名】 加藤 博秋  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ  
                                ルタ株式会社内  
    【氏名】 安野 政裕  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ  
                                ルタ株式会社内  
    【氏名】 筒井 主税  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ  
                                ルタ株式会社内  
    【氏名】 新井 健  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006079  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル  
    【氏名又は名称】 ミノルタ株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100086405  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 河宮 治  
    【電話番号】 06-6949-1261  
    【ファクシミリ番号】 06-6949-0361  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100103115  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 北原 康廣  
    【電話番号】 06-6949-1261  
    【ファクシミリ番号】 06-6949-0361  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 163028  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0113154

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

結着樹脂および着色剤を含有する、湿式造粒法により製造された平均粒径  $3 \sim 8 \mu\text{m}$  のトナー粒子と、長周期型元素周期表において 4 A ～ 7 A 族、8 族および 1 B ～ 4 B 族に属する金属原子から選択される 2 種類以上の金属原子を含有する比表面積  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下の複合酸化物微粒子とを含んでなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

**【請求項 2】**

複合酸化物微粒子が Si、Al、Ti、Zr、Fe、Nb、V、W、Sn および Ge からなる群から選択される 2 種類以上の金属原子を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

**【請求項 3】**

トナー粒子の平均円形度が 0.950 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

**【請求項 4】**

1 成分現像用フルカラートナーであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

**【請求項 5】**

像担持体上に形成されたトナー像の中間転写体上への押圧転写を各色毎に重ねて行った後、この中間転写体上に転写されたトナー像を記録部材上に押圧転写する事を含むフルカラー画像形成方法において、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】静電荷像現像用トナーおよびフルカラー画像形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は複写機やプリンター等に使用される静電荷像現像用トナーおよびフルカラー画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、静電荷像現像用トナーにおいて帯電量はニグロシン、四級アンモニウム塩等の荷電制御剤により調整されてきた。しかし、トナー粒子に外添混合される後処理剤の技術が進むにつれ、後処理剤により帯電量の調整を行う事が可能になっている。その方法としては、異なる2種以上の後処理剤を添加し、その添加比率により調整する方法などが挙げられる。

【0003】

しかしながら、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であるような小粒径のトナーを用いる場合、大粒径のトナーに比べて高帯電量になり、環境変動および連続使用に対する帯電安定性の低下が問題となった。特に、連続使用に対する帯電安定性の低下については、異なる2種以上の後処理剤を用いると、連続使用により、1種の後処理剤だけが選択的にトナー粒子表面から外れる事で帯電のバランスをくずし、初期帯電特性の保持が困難になることに基づくものと考えられる。帯電安定性が低下すると、環境変動時および／または連続使用（耐刷）時において所望の帯電量が得られず、カブリが発生したり、画像濃度の低下が起こる。特に、湿式造粒法によって得られたトナーは粉碎法によって得られるトナーに比べて吸湿性が大きくなるため、上記帯電安定性（特に環境変動に対する帯電安定性）の低下は顕著であった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、連続使用および環境変動に対する帯電安定性に優れ、カブリの発生および画像濃度の低下がほとんどない画像を長期にわたって形成可能な静電荷像現像用トナーおよびフルカラー画像形成方法を提供する事を目的とする。

【0005】

本発明はまた、連続使用および環境変動に対する帯電安定性に優れ、カブリやフィルミングの発生および画像濃度の低下がほとんどない画像を長期にわたって形成可能な静電荷像現像用トナーおよびフルカラー画像形成方法を提供する事を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、結着樹脂および着色剤を含有する、湿式造粒法により製造された平均粒径 $3\sim 8\mu\text{m}$ のトナー粒子と、長周期型元素周期表において4A～7A族、8族および1B～4B族に属する金属原子から選択される2種類以上の金属原子を含有する比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下の複合酸化物微粒子とを含んでなることを特徴とする静電荷像現像用トナー、および該トナーを用いることを特徴とするフルカラー画像形成方法に関する。

【発明の効果】

【0007】

本発明のトナーは連続使用および環境変動に対する帯電安定性に優れている。本発明のトナーを使用することにより、カブリの発生や画像濃度の低下がほとんどない画像を長期にわたって形成することができる。さらにトナーに含有される複合酸化物微粒子のBET比表面積の下限値を規定することにより、フィルミングの発生を防止できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の静電荷像現像用トナーはトナー粒子と特定の複合酸化物微粒子とを含有してな

るものである。複合酸化物微粒子の存在形態は特に制限されるものではなく、例えば、複合酸化物微粒子はトナー粒子表面近傍に存在すべく外添されていてもよいし、またはトナー粒子内部に存在すべくトナー粒子製造過程で添加（内添）されていてもよい。本発明においてはトナー帯電量をより有効に調整する観点から、複合酸化物微粒子はトナー粒子表面近傍に存在すべくトナー粒子に外添される事が望ましい。本明細書中、「外添」とは一旦得られたトナー粒子に対して添加し、混合することを意味するものとする。

以下、複合酸化物微粒子がトナー粒子に外添される場合について本発明を説明するが、トナー粒子に内添される場合の説明は、複合酸化物微粒子がトナー粒子製造過程で添加されること、およびその結果複合酸化物微粒子が主にトナー粒子内部に存在すること以外、トナー粒子に外添される場合の以下の説明と同様である。

#### 【0009】

本発明において使用される複合酸化物微粒子は長周期型元素周期表において4A～7A族、8族および1B～4B族に属する金属原子からなる群、好ましくはSi、Al、Ti、Zr、Fe、Nb、V、W、SnおよびGeからなる群から選択される2種類以上の金属原子を含有するものである。複合酸化物微粒子は詳しくは個々の微粒子が上記2種類以上の金属の酸化物からなっているものである。個々の微粒子を構成し得る金属酸化物の好ましい具体例として、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  および  $\text{GeO}_2$  等が挙げられる。複合酸化物微粒子の構造は、個々の微粒子中において上記2種類以上の金属原子が含有される限り特に制限されず、例えば、2種類以上の金属原子が酸素原子を介して化学的または物理的に結合された構造、2種類以上の金属原子が酸素原子を介することなく化学的または物理的に結合された構造、またはそれらの複合的な構造であってよい。

#### 【0010】

複合酸化物微粒子は連続使用および環境変動に対する帯電安定性を有効に向上させる観点から少なくともSiを含有することが好ましい。さらに原料の入手容易性を考慮すると、SiとTiを含有することが好ましい。

#### 【0011】

複合酸化物微粒子の組成は本発明の効果が得られる限り特に制限されるものではなく、通常、当該微粒子中の上記2種類以上の金属原子の含有比率はそれぞれ、該微粒子に含有される全金属原子数に対して10個数%以上、好ましくは20個数%以上が好適である。金属原子の含有比率は蛍光X線分析装置XRF-1800（島津製作所製）によって測定可能である。

例えば、複合酸化物微粒子が2種類の金属酸化物のみからなっている場合、一方の金属酸化物と他方の金属酸化物との含有比率はモル比で1:9～9:1、より好ましくは2:8～8:2であるのが好ましい。本発明は、本発明の効果が得られる限り、複合酸化物微粒子が上記金属原子以外の金属原子を含有することを妨げるものではない。

#### 【0012】

複合酸化物微粒子のBET比表面積は $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が大きすぎると微粒子がトナー粒子に埋まり込みやすくなり、耐久時に帯電安定性及び流動性が悪化してしまう。本発明においては複合酸化物微粒子の比表面積を $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることにより、フィルミングやスペントの発生を有効に防止することができる。微粒子の比表面積が小さすぎると耐久時に当該微粒子がトナー粒子から離脱しやすくなり、離脱した微粒子が感光体表面に残留し、画像上フィルミングがノイズとなって現れるためである。また、離脱した微粒子が帯電部材（キャリアブレード）に対してスペントすると、帯電安定性が低下し、カブリの発生や画像濃度低下の問題が生じる。本発明においては、連続使用および環境変動に対する帯電安定性の向上と、耐久時におけるカブリやフィルミングの発生および画像濃度の低下の防止の観点から、複合酸化物微粒子のBET比表面積は好ましくは $30\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ である。

#### 【0013】

上記のような複合酸化物微粒子は気相法によって製造可能である。気相法とは、所望の

金属原子を含有する原料化合物を加熱することによって気化させ、得られた気体を燃焼させて金属酸化物微粒子を得る方法である。

#### 【0014】

詳しくは、まず原料化合物を加熱によって気化させて、不活性ガス、例えば窒素と一緒に公知のバーナーの混合室中に移行させる。原料化合物は所望の金属原子を含有し、気化可能なものであれば特に制限されず、通常、塩化物が好適である。好ましい原料化合物の具体例として、例えば、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{WOCl}_4$ 、 $\text{WCl}_6$ 、 $\text{SnCl}_4$  及び  $\text{GeCl}_4$  等が挙げられる。これらの化合物は、複合酸化物微粒子が所望の金属原子を含有するように、2種類以上選択されて使用される。2種類以上の原料化合物を使用する場合には、当該原料化合物と一緒に気化させて混合室に移行させてもよいし、または別々に気化・移行させて混合室で混合してもよい。これらの原料化合物の使用割合はそのまま微粒子中の金属原子の含有比率に反映されるので、該使用割合を調整することによって微粒子中の金属原子を制御可能である。

#### 【0015】

移行させた後は、混合室内でさらに水素、空気及び／又は酸素を混合し、混合室中で燃焼させて、複合酸化物微粒子を得る。複合酸化物微粒子を捕集する際は濾過器を用いることが好ましい。このような方法で得られた複合酸化物微粒子の表面には通常、原料化合物、特に上記金属塩化物が付着しているため、当該微粒子を湿潤空気と  $500 \sim 700^\circ\text{C}$  の温度で接触させることにより原料化合物を除去し、乾燥させることができる。

#### 【0016】

複合酸化物微粒子は上記のような気相法によって製造されなければならないというわけではなく、所定の金属原子を含有する金属酸化物微粒子を製造可能な方法であれば、いかなる方法によって製造されてもよい。例えば、加水分解法、レーザーアブレーション法、液相法等が採用可能である。

#### 【0017】

複合酸化物微粒子には疎水化処理が施され、疎水化度  $20\%$  以上、特に  $40\%$  以上を有していることが好ましい。連続使用および環境変動、特に環境変動に対する帯電安定性がより一層、向上するためである。複合酸化物微粒子が上記気相法によって製造された場合には、微粒子表面に付着する原料化合物を除去した後、乾燥に供することなく、疎水化処理を行うことが好ましい。

#### 【0018】

疎水化処理は、激しい混合下で微粒子に疎水化剤を噴霧し、 $15 \sim 30$  分間混合した後、 $100 \sim 400^\circ\text{C}$  の温度で  $1 \sim 6$  時間焼成（熱処理）することによって達成されればよい。場合によっては疎水化促進のために、疎水化剤の噴霧の前に酸性水を噴霧してもよい。酸性水としては、例えば  $\text{pH}$  値  $7 \sim 1$  に調製された塩酸を用いることができる。混合及び／又は焼成は、保護ガス雰囲気、例えば窒素中で実施する事が出来る。

#### 【0019】

疎水化剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコンオイル、シリコンワニス等の従来から使用されている表面処理剤、さらにはフッ素系シランカップリング剤、またはフッ素系シリコンオイル、さらにアミノ基や第4級アンモニウム塩基を有するカップリング剤、変性シリコンオイル等の処理剤が挙げられる。疎水化剤は好適な溶剤、例えばエタノールに溶解されて使用されてよい。

#### 【0020】

本明細書中、疎水化度は以下の方法によって測定された値を用いている。 $200\text{ml}$  のビーカーに水  $50\text{ml}$  を入れ、さらに  $0.2\text{g}$  の複合酸化物微粒子を添加する。マグネットスターラーで攪拌しつつ、滴下時に先端が水に浸漬されたビュレットからメタノールを加え、浮かんでいる複合酸化物微粒子が沈み始め、完全に沈んだときの滴下メタノールの  $\text{ml}$  数を読み、下記式から算出する。

【数1】

$$\text{疎水化度} = \frac{\text{滴下メタノールの ml 数}}{50 + \text{滴下メタノールの ml 数}} \times 100 \quad (\%)$$

【0021】

複合酸化物微粒子のトナー中における含有量は、本発明の効果が得られる限り特に制限されず、通常はトナー粒子100重量部に対して0.1～3.0重量部、特に0.5～2.0重量部が好適である。

【0022】

本発明においてはトナー粒子に対して上記複合酸化物微粒子以外に各種無機／有機微粒子がさらに外添されても良い。無機微粒子としては、例えば、炭化けい素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクトム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等のホウ化物、酸化物、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸、滑石、ベントナイト等の各種非磁性無機微粒子を単独あるいは組み合わせで用いることができる。特にシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛等の無機微粒子は複合酸化物微粒子と同様の方法により疎水化剤を用いた疎水化処理が施されていることが好ましい。

無機／有機微粒子の含有量は通常はトナー粒子100重量部に対して0.1～5重量部、特に1～3重量部が好適である。2種類以上の無機／有機微粒子を使用する場合にはそれらの合計量が上記範囲内であればよい。

【0023】

本発明においてトナー粒子としては、懸濁重合法、分散重合法、樹脂粒子会合法、乳化分散法等の湿式造粒法によって製造されたトナー粒子を使用するのが好ましい。湿式造粒法によって得られたトナー粒子は粉碎法によって得られるトナー粒子に比べて吸湿性が大きくなるため、帯電安定性（特に環境変動に対する帯電安定性）の低下が一般に問題となるが、本発明においてはそのような湿式造粒法によって得られたトナー粒子を用いても帯電安定性の低下を有効に防止できるためである。また湿式造粒法でトナー粒子を製造することにより粉碎法に比べて小粒径で粒径分布がシャープなトナー粒子を低コストで提供することが可能となる。湿式造粒法の中でも懸濁重合法および樹脂粒子会合法が好ましく、特に樹脂粒子会合法がトナー粒子の形状制御の自由度等の観点で好ましい。

【0024】

以下、樹脂粒子会合法によりトナー粒子を製造する場合について詳しく説明する。

樹脂粒子会合法ではまず、重合性単量体を含む重合組成物を水系媒体中に分散し、重合することによって平均粒径50～1000nmの樹脂粒子を形成する。このように樹脂粒子は粒径が比較的小さいため、重合法としては微小粒子を得やすい乳化重合法を採用することが好ましい。以下、乳化重合法を採用して樹脂粒子を形成する場合について説明する。

【0025】

すなわち、重合性単量体を含む重合組成物を、重合開始剤を含む水系媒体に分散し、乳化重合して樹脂粒子を形成する。乳化重合は多段階で行って樹脂粒子を形成しても良い。詳しくは、重合組成物を水系媒体中、乳化重合して得られた微小樹脂粒子分散液と別途調製された水系媒体とを混合した後、さらに別途調製された重合組成物を混合・攪拌し、シード乳化重合を行う。このような操作はさらに繰り返し行われても良い。



## 【0026】

重合組成物を構成する重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、後述の酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体を含有させてもよい。

## 【0027】

ラジカル重合性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。例えば、芳香族系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

## 【0028】

芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体及びその誘導体が挙げられる。

## 【0029】

(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 $\beta$ -ヒドロキシアクリル酸エチル、メタクリル酸ステアシル等が挙げられる。

## 【0030】

ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

ビニルエーテル系単量体としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

モノオレフィン系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

ハロゲン化オレフィン系単量体としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

## 【0031】

酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、カルボキシル基、スルホン基含有単量体を用いることができる。

カルボキシル酸基含有単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等が挙げられる。

スルホン酸含有単量体としては、例えば、スチレンスルホン酸、アリールスルホコハク酸、アリールスルホコハク酸オクチル等が挙げられる。

これらの単量体は、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩、あるいはカルシウム等のアルカリ土類金属塩の構造であっても良い。

## 【0032】

塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系の化合物を用いることができる。

アミン系化合物としては、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、及び上記4化合物の4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、ピペ

リジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド、N, N-ジアリールメチルアンモニウムクロリド、N, N-ジアリールエチルアンモニウムクロリド、γ-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等を挙げる事ができる。

#### 【0033】

ラジカル重合性架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリール、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。ラジカル重合性架橋剤は、全ラジカル重合性単量体100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

#### 【0034】

水系媒体中に添加されるラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば、過硫酸塩の過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等、アゾ系化合物の4, 4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等、パーオキシド化合物等が挙げられる。更に上記ラジカル重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組合せレドックス系開始剤とすることが可能である。レドックス系開始剤を用いることで、重合活性が上昇し、重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

#### 【0035】

水系媒体中には界面活性剤を添加することが好ましい。この際に使用することのできる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のアニオン性又はノニオン性界面活性剤を好ましいものとして挙げる事ができる。

#### 【0036】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、スルホン酸塩のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム等、硫酸エステル塩のドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等、脂肪酸塩のオレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

#### 【0037】

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの組合せ、アルキルフェノールポリエチレンオキシド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキシドのエステル、ソルビタンエステル等が挙げられる。

#### 【0038】

重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが、50～90℃の範囲が好ましい。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤(アスコルビン酸等)の組合せを用いることで室温又はそれ以上の温度で重合することも可能である。

#### 【0039】

樹脂粒子を形成した後は、少なくとも樹脂粒子を凝集(塩析)させ、得られた凝集粒子を加熱して融着させてトナー粒子を得る。凝集の際にトナー構成成分である着色剤、必要に応じてワックス、荷電制御剤等の分散液を樹脂粒子分散液と混合し、トナー構成成分を樹脂粒子とともに凝集させてもよいし、樹脂粒子を形成する際の重合組成物中にトナー構成成分を溶解ないし分散させて乳化重合を行ってもよい。好ましくは着色剤粒子は凝集の段階で樹脂粒子分散液と混合され、ワックス粒子は樹脂粒子の形成段階で重合組成物に溶解される。

**【0040】**

本明細書中、「凝集」は、少なくとも複数の樹脂粒子が単に付着することを意図する概念で用いるものとする。「凝集」によって、構成粒子は接触しているものの、樹脂粒子等の溶融による結合は形成されていない、いわゆるヘテロ凝集粒子（群）が形成される。そのような「凝集」によって形成される粒子群を「凝集粒子」と呼ぶものとする。「融着」は、凝集粒子における個々の構成粒子の界面の少なくとも一部において樹脂粒子等の溶融による結合が形成され、使用、取り扱い単位としての一つの粒子となることを意図する概念で用いるものとする。そのような「融着」がなされた粒子群を「融着粒子」と呼ぶものとする。そのような「凝集」および「融着」を包含して意図する概念で「会合」を用いるものとする。

**【0041】**

凝集（塩析）および融着は、一旦、凝集を行った後で融着を行ってもよいし、または凝集（塩析）を進行させると同時に融着を行ってもよい。いずれの場合においても凝集は通常、塩析剤を臨界凝集濃度以上添加することによって行う。特に後者の場合、例えば、少なくとも樹脂粒子、所望により着色剤粒子及びワックス粒子が分散された水中に塩析剤を臨界凝集濃度以上添加し、ついで樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することで凝集を進行させると同時に融着を行う。この際に、水に無限溶解する有機溶媒を添加し、樹脂粒子のガラス点移転温度を実質的に下げることで融着を効果的に行う手法を使用しても良い。

**【0042】**

塩析剤としてはアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩が使用可能である。そのような塩のアルカリ金属原子としては、リチウム、カリウム、ナトリウム等の金属原子が挙げられ、アルカリ土類金属原子としてはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の金属原子が挙げられる。中でも好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム等の金属原子である。また、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、沃素塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

**【0043】**

水に無限溶解する有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等が挙げられるが、好ましくは炭素数3以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール類が、さらに好ましくは2-プロパノールが挙げられる。

**【0044】**

塩析剤を添加する温度としては少なくとも樹脂粒子のガラス転移温度以下であることが必要である。この理由としては、塩析剤を添加する温度が樹脂粒子のガラス転移温度以上であると樹脂粒子の凝集／融着は速やかに進行するものの、粒径の制御を行うことが困難となり、大粒径の粒子が発生したりする問題が発生する。この添加温度の範囲としては、樹脂粒子のガラス転移温度以下であれば良いが、一般的には5～55℃、好ましくは10～45℃である。また、塩析剤を樹脂粒子のガラス転移温度以下に加え、その後出来るだけ速やかに昇温し、樹脂粒子のガラス転移温度以上に加熱する方法が好ましい。

**【0045】**

着色剤としては無機顔料、有機顔料を用いることが好ましい。無機顔料としては、従来公知の黒色顔料、磁性体顔料を挙げることができる。黒色顔料としては、例えば、ファースブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性体顔料も用いることができる。これらの無機顔料は所望に応じて単独又は複数を選択併用することが可能である。また、無機顔料の添加量はトナー粒子中の含有量が全体の2～20重量%、特に3～15重量%となるような量であることが好ましい。また、磁性トナーとして使用する際には、前記の磁性体顔料を添加することができる。磁性トナーの場合には磁気特性を付与する観点から、磁性体顔料の添加量はトナー粒子中の含有量が全体の20～60重量%となるような量であることが好ましい。

## 【0046】

有機顔料としては、従来公知の有機顔料を用いることができる。どのような有機顔料でも使用することができるが、具体的な有機顔料を以下に挙げる。

マゼンタ又はレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

## 【0047】

オレンジ又はイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180等が挙げられる。

シアン又はグリーン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

## 【0048】

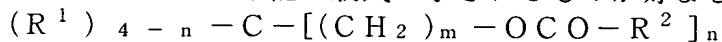
これらの有機顔料は所望に応じて単独又は複数を選択併用することが可能である。また、顔料の添加量はトナー粒子中の含有量が全体の2～20重量%、特に3～15重量%となるような量であることが好ましい。

## 【0049】

着色剤の表面を改質するために着色剤の表面改質剤を使用することもできる。着色剤の表面改質剤としては、従来公知の物を使用することができる。具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好ましく用いることができる。

## 【0050】

ワックスとしては、例えば、ポリエチレンワックス、酸変性処理されたポリエチレンワックス（酸化型ポリエチレンワックス）、ポリプロピレンワックス、酸変性処理されたポリプロピレンワックス（酸化型ポリプロピレンワックス）、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバワックス、エステルワックス等が挙げられる。エステルワックスとしては下記一般式で示されるものが好ましい。



## 【0051】

式中、 $R^1$  は水素原子または置換基を有しても良い炭化水素基を示す。 $R^2$  は置換基を有しても良い炭化水素基を示す。 $n$  は1～4、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4の整数、特に好ましくは4である。 $m$  は1～4、好ましくは1～2の整数、特に好ましくは1である。 $R^1$  の好ましい炭化水素基は炭素数1～40、好ましくは1～20、さらに好ましくは2～5のアルキル基である。 $R^2$  の好ましい炭化水素基は炭素数1～40、好ましくは16～30、さらに好ましくは18～26のアルキル基である。

## 【0052】

ワックスは、樹脂粒子を形成する段階で重合組成物に添加する方法、凝集（塩析）工程で樹脂粒子等と同時に添加する方法、出来上がったトナーに直接添加する方法等種々の方法で添加することが出来る。好ましい方法としては、前記の樹脂粒子を形成する段階で重

合組成物にワックスを添加する方法、及び前記の凝集（塩析）工程で樹脂粒子等と同時にワックスを添加しトナー中に包含させる方法が挙げられる。

【0053】

上述した着色剤、ワックス以外に種々の機能を付与することの出来る添加剤をトナー構成成分として加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。荷電制御剤はワックスと同様の方法で添加することができる。

【0054】

添加剤として使用する荷電制御剤は公知の物で、且つ、水中に分散することが出来る物を使用することが好ましい。具体的にはナフテン酸又は高級脂肪酸の金属塩、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩、あるいはその金属錯体等が挙げられる。荷電制御剤は、分散した状態での数平均一次粒子径が10～500nm程度のものが好ましい。

なお、本発明においては、環境変動に対する帯電安定性の観点並びにトナーの低コスト化の観点から荷電制御剤を含有しない荷電制御剤レストナーとすることが好ましい。

【0055】

凝集および融着を行った後は、得られた水系媒体中のトナー粒子を濾過し、洗浄水で洗浄を行い、トナー粒子に付着している界面活性剤や塩析剤等の不純物を除去する。この工程で使用する濾過、洗浄機は特に限定されないが、例えば遠心分離機、ヌッチェ、フィルタープレス等が使われる。

【0056】

濾過、洗浄後のトナー粒子は乾燥される。この工程に使用する乾燥機は特に限定されないが、例えば、スプレードライヤー、減圧乾燥機、真空乾燥機、静置式棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層式乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機等が使われる。乾燥後のトナー粒子100重量部中の水分量は5重量部以下が好ましいが、2重量部以下にすることがさらに好ましい。

【0057】

上記したトナー粒子に対する外添剤（複合酸化物微粒子および所望により無機／有機微粒子）の外添混合処理は、処理される粒子に剪断力を付与できるヘンシェルミキサー等のような混合装置を用いればよい。混合処理は混合時間を長くする、及び／又は攪拌羽根の回転周速を上げる等して行えばよい。また、複数種類の外添剤を使用する場合、トナー粒子に対して全ての外添剤を一括で混合処理するか、あるいは外添剤に応じて複数回に分けて分割して混合処理してもよい。

【0058】

トナーの体積平均粒径は、帯電制御性の観点から3～8 $\mu$ m、好ましくは4～7 $\mu$ mが好ましい。

トナーの体積平均粒径はマルチサイザーII（ベックマンコールター社製）によって測定された値を用いている。しかし、上記装置によって測定されなければならないわけではなく、上記装置と同様の原理・原則に従って測定可能な装置であれば、いかなる装置によって測定されてもよい。なお、外添処理する前のトナー粒子の粒径と処理後のトナーの粒径は変わらない。

【0059】

トナー粒子の形状としては、円形度が小さいと強靱性が低下しトナーの劣化が早まる為、平均円形度0.950以上、好ましくは0.950～0.990、特に0.950～0.980が好ましい。このような円形度であればトナーに機械的な応力が加わった場合の微粉の発生が抑制されるため、帯電安定性やカブリ・フィルミング防止の効果がさらに向上する。

トナーの平均円形度はFPIA-2000（シスメックス社製）によって測定された値を用いている。しかし、上記装置によって測定されなければならないわけではなく、上記装置と同様の原理・原則に従って測定可能な装置であれば、いかなる装置によって測定されてもよい。

【0060】

本発明のトナーは、キャリアを使用しない1成分現像用トナーまたはキャリアとともに

使用する 2 成分現像用トナーのいずれのトナーとしても使用可能であるが、特に非磁性 1 成分現像用の負荷電性トナーとして使用することが好ましい。本発明で使用する複合酸化物微粒子は負電荷に帯電され易いためである。また、本発明のトナーは黒色トナーの場合は磁性あるいは非磁性いずれのトナーであってよいが、フルカラートナーの場合は非磁性のフルカラートナーとして使用することが好ましい。但し、フルカラートナー用の黒色トナーは磁性あるいは非磁性いずれのトナーであってよい。

#### 【0061】

従来、1 成分現像用トナーに、荷電制御及び環境変動に対する帯電安定性向上の目的でシリカの他にチタニアを併用外添すると帯電分布がブロードになりカブリが発生してしまう。本発明の複合酸化物微粒子を用いる事により、帯電分布をシャープにしてカブリを防止し、環境変動に対する帯電安定性の向上および帯電量の調整を有効に図ることができる。

#### 【0062】

2 成分現像用トナーとともに使用されるキャリアとしては、公知のキャリアを使用することができ、例えば、鉄粉、フェライト等の磁性粒子よりなるキャリア、磁性粒子表面を樹脂等の被覆剤で被覆したコート型キャリア、あるいはバインダー樹脂中に磁性粒子を分散してなるバインダー型キャリア等いずれも使用可能である。このようなキャリアとしては体積平均粒径が  $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $25 \sim 50 \mu\text{m}$  のものが好適である。

#### 【0063】

本発明のトナーを用いてフルカラー画像を形成する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。すなわち、本発明のフルカラー画像形成方法では、図1に示すように、現像装置 A1～A4 を 4 つ使用し、この 4 つの現像装置 A1～A4 に黄色、マゼンダ色、シアン色、黒色の異なった色彩の本発明の前記トナーを収容させる。この 4 つの現像装置 A1～A4 は回転するホルダー 40 に保持させ、このホルダー 40 により各現像装置 A1～A4 の位置を変更させて、各現像装置 A1～A4 におけるトナー担持体 21 を像担持体 10 と対向する位置に順々に導くようになっている。トナー担持体 21 と像担持体 10 とが対向する現像領域においては、トナー担持体 21 と像担持体 10 とがそれぞれ下方から上方に移動するようにする。

#### 【0064】

フルカラー画像を形成するにあたっては、例えば、先ず黄色のトナーが収容された第 1 の現像装置 A1 におけるトナー担持体 21 を像担持体 10 と対向するように位置させる。次いで、像担持体 10 を回転させて、像担持体 10 の表面を帯電装置 41 によって一様に帯電させ、このように帯電された像担持体 10 に対して露光装置 42 により画像信号に従った露光を行って、この像担持体 10 の表面に静電潜像を形成する。

#### 【0065】

このように静電潜像が形成された像担持体 10 と第 1 の現像装置 A1 におけるトナー担持体 21 とが対向する現像領域において、トナー担持体 21 と像担持体 10 とをそれぞれ下方から上方に移動させて、このトナー担持体 21 から黄色のトナーを像担持体 10 に形成された静電潜像部分に供給して、像担持体 10 に静電潜像に対応した黄色のトナー像を形成する。

#### 【0066】

このように像担持体 10 に形成された黄色のトナー像を、像担持体 10 の上方において架け渡された無端ベルト状になった中間転写体 43 に押圧転写させる一方、転写後における像担持体 10 に残留している黄色のトナーをクリーニング装置 44 によって除去させるようにする。その後は、上記のホルダー 40 を回転させて、マゼンダ色のトナーが収容された第 2 の現像装置 A2 におけるトナー担持体 21 を像担持体 10 と対向するように位置させる。次いで、上記の第 1 の現像装置 A1 の場合と同様にして、像担持体 10 の表面にマゼンダ色のトナー像を形成し、このマゼンダ色のトナー像を黄色のトナー像が転写された上記の中間転写体 43 に押圧転写させる一方、転写後における像担持体 10 に残留しているマゼンダ色のトナーをクリーニング装置 44 によって除去させる。さらに、同様の操

作を行って、シアン色のトナーが収容された第3の現像装置A3により像担持体10の表面にシアン色のトナー像を形成し、このシアン色のトナー像を上記の中間転写体43に押圧転写させる。さらにまた、同様の操作を行って、黒色のトナーが収容された第4の現像装置A4により像担持体10の表面に黒色のトナー像を形成し、この黒色のトナー像を上記の中間転写体43に押圧転写させる。このようにして中間転写体43上に黄色、マゼンダ色、シアン色、黒色の各トナー像を押圧転写させてフルカラーのトナー像を形成する。

#### 【0067】

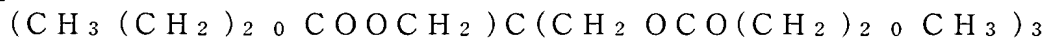
次いで、このカラー画像形成装置の下部に設けられた用紙カセット45から記録シート（記録部材）46を、送りローラ47によって中間転写体43と転写ローラ48とが対向する部分に導き、中間転写体43に形成されたフルカラーのトナー像をこの記録シート46に押圧転写させる。このように記録シート46上に転写されたフルカラーのトナー像を定着装置49により記録シート46に定着させて排紙させる一方、転写されずに中間転写体43に残ったトナーをクリーニング装置50によって除去する。

#### 【実施例】

#### 【0068】

（樹脂粒子の製造）

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた5000mlのセパラブルフラスコに予めアニオン系活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：SDS）7.08gをイオン交換水（2760g）に溶解させた溶液を添加する。窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しつつ、内温を80℃に昇温させた。一方で下記化合物；



72.0gをスチレン115.1g、n-ブチルアクリレート42.0g、メタクリル酸10.9gからなるモノマーに加え、80℃に加温し溶解させ、モノマー溶液を作製した。

#### 【0069】

ここで循環経路を有する機械式分散機により上記の加熱モノマー溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子を作製した。ついで、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）0.90gをイオン交換水200gに溶解させた溶液を添加し80℃にて3時間加熱、攪拌することでラテックス粒子を作製した。引き続き更に重合開始剤（KPS）8.00gをイオン交換水240mlに溶解させた溶液を添加し、15分後、80℃でスチレン383.6g、n-ブチルアクリレート140.0g、メタクリル酸36.4g、t-ドデシルメルカプタン13.7gの混合液を120分かけて滴下した。滴下終了後60分加熱攪拌させた後40℃まで冷却しエステルワックスを含有した樹脂粒子を得た。

#### 【0070】

（トナー粒子の製造）

n-ドデシル硫酸ナトリウム10gをイオン交換水160mlに攪拌溶解する。この液に、攪拌下、C.I.ピグメントブルー15-3（シアン顔料）20gを徐々に加え、ついで、クレアミックスを用いて分散した。この分散液をシアン着色剤分散液とする。

前述の樹脂粒子1250gとイオン交換水2000ml及び着色剤分散液を、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を付けた5リットルの四つ口フラスコに入れ攪拌する。30℃に調整した後、この溶液に5モル／リットルの水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを10.0に調整した。ついで、塩化マグネシウム6水和物52.6gをイオン交換水72mlに溶解した水溶液を攪拌下、30℃にて5分間で添加した。その後、1分間放置した後に、昇温を開始し、液温度90℃まで6分で昇温する（昇温速度＝10℃／分）。その状態で粒径をコールターカウンターTA-IIにて測定し、所定の体積平均粒径になった時点で塩化ナトリウム115gをイオン交換水700mlに溶解した水溶液を添加し粒子成長を停止させ、さらに継続して液温度90℃±2℃にて、6時間加熱攪拌し、塩析／融着させる。その後、6℃／minの条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加し、pHを2.0に調整し攪拌を停止した。生成した着色粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返

し洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥し、所定の体積平均粒径のシアントナー粒子を得た。

### 【0071】

(酸化物微粒子A～Sの製造例)

金属塩化物1及び2を別々の蒸発器中で加熱することにより気化させ、これらの塩化物蒸気を、窒素を用いてバーナーの混合室中に導入する。ここで、これらを水素及び乾燥空気及び／又は酸素と混合し、反応室中で燃焼させ、反応生成物微粒子を得る。その後、反応生成物微粒子を約110℃に冷却し、引き続き濾過器を用いて捕集する。得られた微粒子を、湿潤空気を用いて500～700℃の温度で処理することにより、付着している塩化物を除去して、複合酸化物微粒子を得る。使用した金属塩化物1および2のモル比率および得られた複合酸化物微粒子のBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )を表1に示す。

次いで、複合酸化物微粒子を疎水化処理する。すなわち複合酸化物微粒子を適当な混合容器中に予め装入し、激しい混合下、この複合酸化物微粒子100重量部に水(pH7)5重量部を添加し、さらに疎水化剤(ヘキサメチルジシラザン)10重量部を噴霧し、20分間混合する。その後、200℃の温度で4時間熱処理して解砕する。得られた疎水性複合酸化物微粒子のBET比表面積は疎水化処理前と同様であった。

### 【0072】

【表1】

	塩化物1	塩化物2	BET	塩化物1の割合	塩化物2の割合	疎水化度
A	SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	130	47	53	47
B	SiCl <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub>	128	45	55	51
C	SiCl <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub>	131	44	56	56
D	SiCl <sub>4</sub>	ZrCl <sub>4</sub>	130	50	50	47
E	SiCl <sub>4</sub>	NbCl <sub>5</sub>	139	47	53	45
F	SiCl <sub>4</sub>	VOCl <sub>3</sub>	125	51	49	53
G	SiCl <sub>4</sub>	WOCl <sub>4</sub>	131	55	45	60
H	SiCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	122	43	57	51
I	SiCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>	135	44	56	51
J	SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	122	30	70	53
K	SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	135	80	20	52
L	SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	7	51	49	56
M	SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	56	45	55	49
N	SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	197	50	50	61
O	SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	298	49	51	52
P	SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	55	23	77	52
Q	SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	111	89	11	59
R	SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	3	41	59	51
S	SiCl <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub>	350	57	43	49
T	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 併用		120	50	50	57
U	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 併用		130	80	20	46
V	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 併用		110	20	80	51

### 【0073】

表中、酸化物微粒子T、U、Vとしては、BET比表面積 $170\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ(R974; 日本アエロジル社製)と平均1次粒径20nmのアナターゼ型酸化チタンを水系湿式中で疎水化剤であるイソブチルトリメトキシシランにより表面処理した疎水性酸化チタン(BET比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ )とをそれぞれ重量比4:1、1:1、1:4の割合にて混合したものを使用した。

### 【0074】

(実施例1～22および比較例1～7)

表2に示す平均粒径および平均円形度を有するトナー粒子100重量部に対して、表2に示す酸化物微粒子を表2に示す添加量(重量部数)で加え、さらにBET比表面積22



5 m<sup>2</sup> / g の疎水性シリカ (TS500; キャボット社製) 1.0 重量部及び平均 1 次粒径 350 nm、BET 比表面積 8 m<sup>2</sup> / g のチタン酸ストロンチウム 2.0 重量部を加え、上羽根として ST 羽根を、下羽根として A0 羽根を装着した 9 L のヘンシェルミキサー (FM10B; 三井三池化工機社製) を用いて周速 30 m / s にて 10 分間混合しトナーを得た。

【0075】

【表 2】

	酸化物微粒子		トナー粒子	
	種	添加量	平均粒径 (μm)	平均円形度
実施例 1	A	1.0	6.5	0.972
実施例 2	B	1.0	6.5	0.972
実施例 3	C	1.0	6.5	0.972
実施例 4	D	1.0	6.5	0.972
実施例 5	E	1.0	6.5	0.972
実施例 6	F	1.0	6.5	0.972
実施例 7	G	1.0	6.5	0.972
実施例 8	H	1.0	6.5	0.972
実施例 9	I	1.0	6.5	0.972
実施例 10	J	1.0	6.5	0.972
実施例 11	K	1.0	6.5	0.972
実施例 12	L	1.0	6.6	0.973
実施例 13	M	1.0	6.5	0.972
実施例 14	N	1.0	6.5	0.972
実施例 15	O	1.0	6.6	0.972
実施例 16	A	0.5	6.4	0.970
実施例 17	A	2.0	6.5	0.975
実施例 18	P	1.0	6.5	0.972
実施例 19	Q	1.0	6.5	0.972
実施例 20	A	1.0	4.5	0.973
実施例 21	A	1.0	6.5	0.950
実施例 22	R	1.0	6.5	0.972
比較例 1	S	1.0	6.5	0.972
比較例 2	T	1.0	6.5	0.972
比較例 3	U	1.0	6.5	0.972
比較例 4	V	1.0	6.5	0.972
比較例 5	A	1.0	10.0	0.972
比較例 6	T	1.0	4.5	0.971
比較例 7	A	1.0	6.5	0.946

【0076】

(評価)

各実施例および比較例で得られたトナーを、フルカラープリンタ (LP-1500C) の現像装置にセットし、以下の項目について評価した。

【0077】

・カブリ、帯電安定性 (連続使用)

C/W 比 6 % のプリントパターンを N/N 環境下 (23℃、45%) で 5000 枚連続出力した。

カブリにおいては、初期及び耐久後 (5000 枚連続出力後) の画像において目視評価を行った。

○; 画像にカブリが全く生じていなかった;

△; わずかにカブリが生じているが実用上問題がなかった;

×;カブリが生じており実用上問題があった。

【0078】

連続使用に対する帯電安定性については、初期及び5000枚連続出力後において白紙モードで一枚通紙を行い、スリーブ上トナーの吸引法による帯電量測定を行い、初期及び5000枚連続出力後の帯電量差に基づいてランク付けを行った。

○;帯電量差の絶対値が $5\mu\text{C/g}$ 未満であった;

△;帯電量差の絶対値が $5\mu\text{C/g}$ 以上 $10\mu\text{C/g}$ 未満であった;

×;帯電量差の絶対値が $10\mu\text{C/g}$ 以上であった。

【0079】

・帯電安定性(環境変動)

L/L環境(10℃、15%RH)およびH/H環境(30℃、85%RH)においてC/W比20%の画像で初期(50枚)の連続ランニングを行った後、画像濃度と感光体上のカブリを目視観察した。

○;両環境において画像濃度低下およびカブリはいずれも発生していなかった;

△;少なくとも一方の環境において画像濃度低下およびカブリが若干発生していたが、実用上問題のないレベルであった;

×;少なくとも一方の環境において画像濃度低下および又はカブリが発生し、実用上問題があった。

【0080】

・フィルミング

N/N環境(23℃、45%)の5000枚連続複写後(耐久後)に感光体および中間転写体の表面ならびに画像を目視で観察し評価した。なお、連続複写は所定のプリントパターンでC/W比が6%の条件で行った。

○;感光体および中間転写体の両方にフィルミングは全く発生していなかった;

△;感光体および中間転写体の少なくとも一方にフィルミングの発生がみられるが、画像上には見えず、実用上問題のないレベルであった;

×;感光体および中間転写体の少なくとも一方にフィルミングの発生があり、画像上でも確認出来、実用上問題があった。

【0081】

【表 3】

	初期		耐久		
	かぶり	帯電安定性 (環境変動)	かぶり	帯電安定性 (連続使用)	フィルミング性
実施例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○
実施例 10	○	○	○	○	△
実施例 11	○	○	△	○	○
実施例 12	○	○	○	○	△
実施例 13	○	○	○	○	○
実施例 14	○	○	△	○	○
実施例 15	○	○	△	△	○
実施例 16	○	○	○	○	○
実施例 17	○	○	○	○	○
実施例 18	○	○	○	○	△
実施例 19	○	○	△	○	○
実施例 20	○	△	○	△	○
実施例 21	○	○	△	△	○
実施例 22	△	△	△	△	×
比較例 1	△	△	×	×	×
比較例 2	×	△	×	△	×
比較例 3	×	×	×	×	×
比較例 4	×	×	×	△	×
比較例 5	×	○	×	×	×
比較例 6	×	×	×	△	×
比較例 7	△	○	×	×	×

【図面の簡単な説明】

【0082】

【図 1】本発明のトナーを使用するのに好適なフルカラー画像形成方法を採用するフルカラー画像形成装置の概略構成図である。

【符号の説明】

【0083】

10；像担持体、21；トナー担持体、40；ホルダー、41；帯電装置、42；露光装置、43；中間転写体、44；クリーニング装置、45；用紙カセット、46；記録シート、47；送りローラ、48；転写ローラ、49；定着装置、50；クリーニング装置。



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 連続使用および環境変動に対する帯電安定性に優れ、カブリやフィルミングの発生および画像濃度の低下がほとんどない画像を長期にわたって形成可能な静電荷像現像用トナーおよびフルカラー画像形成方法を提供する事。

【解決手段】 結着樹脂および着色剤を含有する、湿式造粒法により製造された平均粒径  $3 \sim 8 \mu\text{m}$  のトナー粒子と、長周期型元素周期表において 4 A ～ 7 A 族、8 族および 1 B ～ 4 B 族に属する金属原子から選択される 2 種類以上の金属原子を含有する比表面積  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下の複合酸化物微粒子とを含んでなることを特徴とする静電荷像現像用トナー、および該トナーを用いることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 1 5 2 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 0 7 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市中心区安土町二丁目 3 番 1 3 号 大阪国際ビル

氏 名

ミノルタ株式会社